

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

28 JUL 2004

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 juillet 2003 (31.07.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/061612 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
A61K 7/027

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/03801

(22) Date de dépôt international :
6 novembre 2002 (06.11.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/00885 24 janvier 2002 (24.01.2002) FR
02/02358 25 février 2002 (25.02.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : FERRARI,
Véronique [FR/FR]; 12, rue Saint Georges, F-94700
Maisons-Alfort (FR).

(74) Mandataire : L'OREAL; Denis Boulard - D.I.P.I., 6, rue
Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITION CONTAINING A SEMI-CRYSTALLINE POLYMER AND A VOLATILE OIL

(54) Titre : COMPOSITION CONTENANT UN POLYMERE SEMI-CRISTALLIN ET UNE HUILE VOLATILE

(57) Abstract: The invention relates to a make-up composition comprising: a) at least one liquid fatty phase which is structured by at least one semi-crystalline polymer having an organic structure and a melting temperature which is greater than or equal to 30 °C; b) a colorant; and c) a volatile oil, said liquid fatty phase, colorant, volatile oil and polymer forming a physiologically-acceptable medium. In particular, the inventive composition takes the form of a stick that deposits a shiny film on keratin materials, such as the lips, which does not transfer onto objects with which said keratin materials come into contact.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à une composition de maquillage comprenant a) au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique dont la température de fusion est supérieure ou égale à 30 °C, b) une matière colorante et c) une huile volatile, la phase grasse liquide, la matière colorante, l'huile volatile et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable. Cette composition se présente en particulier sous forme d'un stick déposant sur les matières kératiniques, notamment les lèvres, un film brillant qui ne transfère pas sur les objets avec lesquels les matières kératiniques entrent en contact.

WO 03/061612 A1

COMPOSITION CONTENANT UN POLYMERE SEMI-CRISTALLIN ET UNE HUILE VOLATILE

La présente invention se rapporte à une composition, notamment cosmétique, contenant
5 au moins un polymère semi-cristallin et une huile volatile, se présentant notamment sous
forme d'un stick et dont l'application conduit à un dépôt brillant et confortable, qui ne
transfert pas.

Des compositions cosmétiques dont la phase grasse est gélifiée par des polymères semi-
10 cristallins ont été décrites la demande FR 0106047 non encore publiée. Ces compositions
à appliquer sur les lèvres, lorsqu'elles sont appliquées sur la peau, présentent toutefois
l'inconvénient de transférer, c'est-à-dire de se déposer au moins en partie, en laissant une
trace, sur certains supports avec lesquels elles peuvent être mises en contact, et
15 notamment un verre, un vêtement ou la peau. Il s'en suit une persistance médiocre du film
sur les lèvres d'où la nécessité de renouveler régulièrement l'application de la composition
de rouge à lèvres.

Parallèlement, les utilisatrices de rouge à lèvres non-transfert se plaignent souvent du
manque de confort et de la brillance de ce type de formules qui par ailleurs présentent une
20 très bonne tenue.

Améliorer les performances des rouge à lèvres non-transfert est une problématique que
nombre de cosméticiens ont essayé de résoudre. On peut ainsi noter SHISEIDO (JP-A-61-
65809), PROCTER et GAMBLE (WO-A-96/40004) ou REVLOX (US-A-5837223).

25 Dans la demande FR-A-2 804 018, L'OREAL a décrit l'association de solvant volatil avec
des polymères à hétéroatome du type polyamide. Ces compositions, qui conduisent à des
rouge à lèvres dont le dépôt est non-transfert et brillant, ont cependant l'inconvénient de
présenter un caractère collant qui peut être rédhibitoire et jugé comme inconfortable.

30 La présente invention a pour but de pallier ces inconvénients et propose une composition
qui permet d'obtenir un film de très bonne tenue, qui ne transfère pas, et dont la brillance
est améliorée par rapport aux compositions non-transfert de l'art antérieur.

De façon surprenante, le demandeur a trouvé que l'ajout d'une huile volatile dans une composition contenant un polymère semi-cristallin permet d'obtenir une composition non-transfert, dont la brillance est améliorée.

- 5 L'invention s'applique en particulier aux produits de maquillage des lèvres mais aussi des yeux comme les eye-liners en particulier sous forme de crayon et les mascaras notamment sous forme de pain, ou de la peau, comme les fonds de teint.

- 10 De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition de maquillage comprenant a) au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique dont la température de fusion est supérieure ou égale à 30°C, b) une matière colorante et c) une huile volatile, la phase grasse liquide, la matière colorante, l'huile volatile et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

- 15 La température de fusion du polymère semi-cristallin est de préférence inférieure à 150°C.

- La composition de l'invention peut se présenter sous forme de pâte, de solide, de crème. Elle peut être une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile, un gel anhydre, solide ou souple. De préférence, elle se présente sous forme anhydre, et plus spécialement sous
20 forme de gel anhydre, notamment coulée en stick ou en coupelle.

- Par "polymère semi-cristallin", on entend au sens de l'invention, des polymères comportant une partie cristallisable et une partie amorphe dans le squelette et présentant une température de changement de phase réversible du premier ordre, en particulier de fusion
25 (transition solide-liquide). La partie cristallisable est soit une chaîne latérale (ou chaîne pendante), soit une séquence dans le squelette.

- Par "polymères", on entend au sens de l'invention des composés comportant au moins 2 motifs de répétition, de préférence au moins 3 motifs de répétition et plus spécialement au
30 moins 10 motifs répétitifs.

Lorsque la partie cristallisable est une séquence du squelette polymérique, cette séquence cristallisable est de nature chimique différente de celle des séquences amorphes; le polymère semi-cristallin est dans ce cas un copolymère séquencé par exemple du type

dibloc, tribloc ou multibloc. Lorsque la partie cristallisable est une chaîne pendante au squelette, le polymère semi cristallin peut être un homopolymère ou un copolymère.

- 5 Par "composé organique" ou "à structure organique", on entend des composés contenant des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène et éventuellement des hétéroatomes comme S, O, N, P seuls ou en association.

Les polymères semi-cristallins

- 10 De façon avantageuse, le ou les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention comprennent une masse moléculaire moyenne en poids M_p allant de 5 000 à 1 000 000, de préférence de 10 000 à 800 000, préférentiellement de 15 000 à 500 000.

- 15 Le ou les polymères semi-cristallins selon l'invention servant d'agent structurant sont des solides à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg), dont la température de fusion est supérieure ou égale à 30°C. Les valeurs de point de fusion correspondent au point de fusion mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D. S. C), tel que le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METTLER, avec une montée en température de 5 ou 10°C par minute. (Le point de fusion
20 considéré est le point correspondant à la température du pic le plus endotherme du thermogramme).

- 25 Le ou les polymères semi-cristallins selon l'invention ont de préférence une température de fusion supérieure à la température du support kératinique destiné à recevoir ladite composition, en particulier la peau ou les lèvres.

Le ou les polymères semi-cristallins selon l'invention sont capables de structurer seuls ou en mélange, la composition sans ajout de tensioactif particulier, ni de charge, ni de cire.

- 30 Selon l'invention les polymères semi-cristallins sont avantageusement solubles dans la phase grasse, notamment à au moins 1 % en poids, à une température supérieure à leur température de fusion. En dehors des chaînes ou séquences cristallisables, les séquences des polymères sont amorphes.

Par "chaîne ou séquence cristallisable", on entend au sens de l'invention une chaîne ou séquence qui si elle était seule passerait de l'état amorphe à l'état cristallin, de façon réversible, selon qu'on est au-dessus ou en dessous de la température de fusion. Une chaîne au sens de l'invention est un groupement d'atomes, pendant ou latéral par rapport au squelette du polymère. Une séquence est un groupement d'atomes appartenant au squelette, groupement constituant un des motifs répétitif du polymère.

De préférence, le squelette polymérique des polymères semi-cristallins est soluble dans la phase grasse liquide.

De préférence, les séquences ou chaînes cristallisables des polymères semi-cristallins représentent au moins 30 % du poids total de chaque polymère et mieux au moins 40 %. Les polymères semi-cristallins à chaînes latérales cristallisables sont des homo ou des copolymères. Les polymères semi-cristallins de l'invention à séquences cristallisables sont des copolymères, séquencés ou multiséquencés. Ils peuvent être obtenus par polymérisation de monomère à double liaisons réactives (ou éthyléniques) ou par polycondensation. Lorsque les polymères de l'invention sont des polymères à chaînes latérales cristallisables, ces derniers sont avantageusement sous forme aléatoire ou statistique.

De préférence, les polymères semi-cristallins de l'invention sont d'origine synthétique. En outre, ils ne comportent pas de squelette polysaccharidique.

Les polymères semi-cristallins utilisables dans l'invention sont en particulier :

- les copolymères séquencés de polyoléfines à cristallisation contrôlée, dont les monomères sont décrits dans EP-A-0 951 897.

- les polycondensats et notamment de type polyester, aliphatique ou aromatique ou aliphatique/aromatique,

- les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable et les homo- ou co-polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable, comme ceux décrits dans le document US-A-5 156 911,

- les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable en particulier à groupement(s) fluoré(s), tels que décrits dans le document WO-A-01/19333,

- et leurs mélanges. Dans ces deux derniers cas, la ou les chaînes latérales ou séquences cristallisables sont hydrophobes.

A) Polymères semi-cristallins à chaînes latérales cristallisables

On peut citer en particulier ceux définis dans les documents US-A-5 156 911 et WO-A-01/19333.

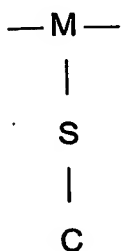
5 . Ce sont des homopolymères ou copolymères comportant de 50 à 100 % en poids de motifs résultant de la polymérisation de un ou plusieurs monomères porteurs de chaîne latérale hydrophobe cristallisable.

10 . Ces homo- ou co-polymères sont de toute nature du moment qu'ils présentent les conditions indiquées ci-après avec en particulier la caractéristique d'être solubles ou dispersables dans la phase grasse liquide, par chauffage au-dessus de leur température de fusion P_f . Ils peuvent résulter :

- de la polymérisation notamment radicalaire d'un ou plusieurs monomères à double(s) liaison(s) réactive(s) ou éthyléniques vis-à-vis d'une polymérisation, à savoir à groupe vinylique, (méth)acrylique ou allylique.
- 15 - de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères porteurs de groupes co-réactifs (acide carboxylique ou sulfonique, alcool, amine ou isocyanate), comme par exemple les polyesters, les polyuréthanes, les polyéthers, les polyurées, les polyamides.

20 a) D'une façon générale les motifs (chaînes ou séquences) cristallisables des polymères semi-cristallins selon l'invention, proviennent de monomère(s) à séquence(s) ou chaîne(s) cristallisable(s), utilisé(s) pour la fabrication des polymères semi-cristallins. Ces polymères sont choisis notamment parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne(s) cristallisable(s) qui peut être représenté par la formule X :

25



avec M représentant un atome du squelette polymérique

S représentant un espaceur

C représentant un groupe cristallisable

30

Les chaînes « -S-C » cristallisables peuvent être aliphatiques ou aromatiques, éventuellement fluorées ou perfluorées. « S » représente notamment un groupe $(\text{CH}_2)_n$ ou

$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ ou (CH_2O) , linéaire ou ramifié ou cyclique, avec n entier allant de 0 à 22. De préférence « S » est un groupe linéaire. De préférence, « S » et « C » sont différents.

5 Lorsque les chaînes cristallisables sont des chaînes aliphatiques hydrocarbonées, elles comportent des chaînes alkyle hydrocarbonées à au moins 11 atomes de carbone et au plus 40 atomes de carbone et mieux au plus 24 atomes de carbone. Il s'agit notamment de chaînes aliphatiques ou chaînes alkyle possédant au moins 12 atomes de carbone et de préférence, il s'agit de chaînes alkyle en C_{14} - C_{24} , de préférence en C_{16} - C_{22} . Lorsqu'il s'agit de chaînes alkyle fluorées ou perfluorées, elles comportent au moins 11 atomes de
10 carbone dont au moins 6 atomes de carbone sont fluorés.

Comme exemple d'homopolymères ou de copolymères semi-cristallins à chaîne(s) cristallisable(s), on peut citer ceux résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères suivants : les (méth)acrylates d'alkyle saturés avec le groupe alkyle en C_{14} -
15 C_{24} , les (méth)acrylates de perfluoroalkyle avec un groupe alkyle perfluoro en C_{11} - C_{15} , les N-alkyl (méth)acrylamides avec le groupe alkyle en C_{14} à C_{24} avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en C_{14} à C_{24} (avec au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle), les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en C_{14} à C_{24} et au
20 moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle, les alpha-oléfinés en C_{14} à C_{24} comme par exemple l'octadécène, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, leurs mélanges.

25 Lorsque les polymères résultent d'une polycondensation, les chaînes cristallisables hydrocarbonées et/ou fluorées telles que définies ci-dessus, sont portées par un monomère qui peut être un diacide, un diol, une diamine, un di-isocyanate.

Lorsque les polymères objets de l'invention sont des copolymères, ils contiennent, en plus, de 0 à 50 % de groupes Y ou Z résultant de la copolymérisation :

30

α) de Y qui est un monomère polaire ou non polaire ou un mélange des deux :

. Lorsque Y est un monomère polaire, c'est soit un monomère porteur de groupes polyoxyalkylénés (notamment oxyéthyléné et/ou oxypropyléné), un (méth)acrylate d'hydroxyalkyle comme l'acrylate d'hydroxyéthyle, le (méth)acrylamide, un N-
35 alkyl(méth)acrylamide, un NN-dialkyl(méth)acrylamide comme par exemple le NN-

diisopropylacrylamide ou la N-vinyl-pyrrolidone (NVP), le N-vinyl caprolactame, un monomère porteur d'au moins un groupe acide carboxylique comme les acides (méth)acryliques, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ou porteur d'un groupe anhydride d'acide carboxylique comme l'anhydride maléique, et leurs mélanges.

5

. Lorsque Y est un monomère non polaire il peut être un ester du type (méth)acrylate d'alkyle linéaire ramifié ou cyclique, un ester vinylique, un alkyl vinyl éther, une alpha-oléfine, le styrène ou le styrène substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, comme l' α -méthylstyrène, un macromonomère du type polyorganosiloxane à insaturation vinylique.

10

Par "alkyle", on entend au sens de l'invention un groupement saturé notamment en C₈ à C₂₄, sauf mention exprès.

β) de Z qui est un monomère polaire ou un mélange de monomères polaires. Dans ce cas,

15

Z a la même définition que le "Y polaire" défini ci-dessus.

De préférence, les polymères semi-cristallins à chaîne latérale cristallisable sont des homopolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl(méth)acrylamide avec un groupe alkyle tel que défini ci-dessus, et notamment en C₁₄-C₂₄, des copolymères de ces monomères avec un monomère hydrophile de préférence de nature différente de l'acide (méth)acrylique comme la N-vinylpyrrolidone ou l'hydroxyéthyl (méth)acrylate et leurs mélanges.

20

B) Les polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable

Il s'agit encore de polymères solubles ou dispersables dans la phase grasse liquide par chauffage au-dessus de leur point de fusion P_f. Ces polymères sont notamment des copolymères séquencés constitués d'au moins deux séquences de nature chimique différente dont l'une est cristallisable.

25

- On peut utiliser les polymères définis dans le brevet US-A-5 156 911,

30

- Les copolymères séquencés d'oléfine ou de cyclooléfine à chaîne cristallisable comme ceux issus de la polymérisation séquencée de :

. cyclobutène, cyclohexène, cyclooctène, norbornène (c'est-à-dire bicyclo(2,2,1)heptène-2), 5-méthylnorbornène, 5-éthylnorbornène, 5,6-diméthylnorbornène, 5,5,6-triméthylnorbornène, 5-éthylidène-norbornène, 5-phényl-norbornène, 5-benzylnorbornène, 5-vinyl

norbornène, 1,4,5,8-diméthano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahydronaphtalène, dicyclopentadiène ou leurs mélanges,

. avec l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-éicosène ou leurs mélanges,

- 5 . et en particulier les copoly(éthylène/norbornène) blocs et les terpolymères (éthylène/propylène/éthylidène-norbornène), blocs. On peut aussi utiliser ceux résultants de la copolymérisation séquencée d'au moins 2 α -oléfines en C_2 - C_{16} et mieux en C_2 - C_{12} tels que ceux cités précédemment et en particulier les bipolymères séquencés d'éthylène et d'1-octène.

10

- Les copolymères peuvent être des copolymères présentant au moins une séquence cristallisable, le reste du copolymère étant amorphe (à température ambiante). Ces copolymères peuvent, en outre, présenter deux séquences cristallisables de nature chimique différente. Les copolymères préférés sont ceux qui possèdent à la fois à

15 température ambiante, une séquence cristallisable et une séquence amorphe à la fois hydrophobe et lipophile réparties séquentiellement; on peut citer par exemple les polymères possédant une des séquences cristallisables et une des séquences amorphes suivantes :

- 20 . Séquence cristallisable par nature : a) polyester comme les poly(alkylène téréphtalate), b) polyoléfine comme les polyéthylènes ou polypropylènes.

. Séquence amorphe et lipophile comme : les polyoléfines ou copoly(oléfine)s amorphes telles que le poly(isobutylène), le polybutadiène hydrogéné, le poly(isoprène) hydrogéné.

- 25 Comme exemple de tels copolymères à séquence cristallisable et à séquence amorphe, on peut citer :

α) les copolymères séquencés poly(ϵ -caprolactone)-b-poly(butadiène), utilisés de préférence hydrogénés, tels que ceux décrits dans l'article D6 "Melting behavior of poly(-caprolactone)-block-polybutadiène copolymers" de S. Nojima, Macromolécules, 32, 3727-

- 30 3734 (1999).

β) les copolymères séquencés poly(butylène-téréphtalate)-b-poly(isoprène) hydrogénés séquencés ou multiséquencés, cités dans l'article D7 "Study of morphological and mechanical properties of PP/PBT" de B. Boutevin et al., Polymer Bulletin, 34, 117-123 (1995).

- γ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-copoly(éthylène/propylène) cités dans les articles D8 "Morphology of semi-crystalline block copolymers of ethylene-(ethylene-alt-propylene)" de P. Rangarajan et al., *Macromolecules*, 26, 4640-4645 (1993) et D9 "Polymer aggregates with crystalline cores: the system poly(ethylene)-poly(ethylene-propylene)" P. Richter et al., *Macromolécules*, 30, 1053-1068 (1997).
- 5 δ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-poly(éthyléthylène) cités dans l'article général D10 "Cristallization in block copolymers" de I.W. Hamley, *Advances in Polymer Science*, vol 148, 113-137 (1999).
- 10 Les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention peuvent être ou non réticulés en partie du moment où le taux de réticulation ne gêne pas leur dissolution ou dispersion dans la phase grasse liquide par chauffage au-dessus de leur température de fusion. Il peut s'agir alors d'une réticulation chimique, par réaction avec un monomère multifonctionnel lors de la polymérisation. Il peut aussi s'agir d'une réticulation physique qui
- 15 peut alors être due soit à l'établissement de liaisons type hydrogène ou dipolaire entre des groupes portés par le polymère comme par exemple les interactions dipolaires entre ionomères carboxylates, ces interactions étant en faible quantité et portées par le squelette du polymère ; soit à une séparation de phase entre les séquences cristallisables et les séquences amorphes, portées par le polymère.
- 20 De préférence, les polymères semi-cristallins de la composition selon l'invention sont non réticulés.
- A titre d'exemple particulier de polymère semi-cristallins structurant utilisable dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits Intelimer® de la société Landec
- 25 décrits dans la brochure "Intelimer® polymers", Landec IP22 (Rev. 4-97). Ces polymères sont sous forme solide à température ambiante (25°C). Ils sont porteurs de chaînes latérales cristallisables et présentent la formule X précédente.
- 30 **Mélange de polymère semi-cristallin à haut point de fusion et de polymère semi-cristallin à bas point de fusion**
- Dans la suite de la description, le ou les polymères semi-cristallins ayant une température de fusion Pf_2 inférieure à 50°C seront dénommés "polymères à bas point de fusion" et le
- 35 ou les composés cristallins ou semi-cristallins ayant une température de fusion Pf_1

supérieure ou égale à 50°C seront dénommés "composés à haut point de fusion". Selon l'invention, le point de fusion peut être mesuré notamment par toute méthode connue et en particulier avec un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C).

- 5 La composition contient avantageusement un mélange d'un polymère choisi parmi les polymères à bas point de fusion ayant une température de fusion inférieure à 50°C, et d'un polymère choisi parmi les polymères à haut point de fusion ayant une température de fusion au moins égale à 50°C.
- 10 Selon l'invention le ou les composés semi-cristallins à haut point de fusion sont avantageusement des polymères ayant une température de fusion Pf_1 telle que $50^\circ\text{C} \leq Pf_1 \leq 150^\circ\text{C}$, mieux $55^\circ\text{C} \leq Pf_1 \leq 150^\circ\text{C}$, et de préférence $60^\circ\text{C} \leq Pf_1 \leq 130^\circ\text{C}$ et les polymères à bas point de fusion ont avantageusement une température de fusion Pf_2 telle que $30^\circ\text{C} \leq Pf_2 < 50^\circ\text{C}$, et mieux $35^\circ\text{C} \leq Pf_2 \leq 45^\circ\text{C}$. Cette température de fusion est une température
- 15 de changement d'état du premier ordre.

De façon générale, les polymères à bas point de fusion présentent une température de fusion Pf_2 au moins égale à la température du support kératinique devant recevoir la composition selon l'invention.

20

- Comme composé à haut point de fusion utilisable dans l'invention, on peut citer les cires à haut point de fusion comme certaines cires de polyéthylène telle que l'Epolène N-14 vendu par Eastman Chemical Cie, les cires de Carnauba et certaines cires microcristallines comme celles vendues par Tisco sous la marque "Tisco wax 88", ainsi que des polymères
- 25 semi-cristallins à haut point de fusion. De préférence, le composé à haut point de fusion est un second polymère semi-cristallin solide organique à haut point de fusion. Il est toutefois possible d'utiliser comme composé à haut point de fusion des polymères cristallins, solides à température ambiante et ayant une température de fusion supérieure à 50°C des polymères statistiques comportant une cristallisation contrôlée, tels que décrits
- 30 dans le document EP-A-0 951 897 et plus spécialement les produits commerciaux Engage 8 401 et Engage 8 402 de Dupont de Nemours, respectivement de température de fusion de 51°C et 64°C et qui sont des bipolymères statistiques éthylène/1-octène.

- i) Les polymères semi-cristallins dont le point de fusion est inférieur à 50°C sont
- 35 notamment ceux décrits dans les exemples 3, 4, 5, 7, 9 du brevet US-A-5 156 911 à

groupement $-\text{COOH}$, résultant de la copolymérisation d'acide acrylique et d'alkyl(méth)acrylate en C_5 à C_{16} de température de fusion allant de 20°C à 35°C et plus particulièrement de la copolymérisation :

- . d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate et d'isodécylacrylate dans un rapport 1/16/3,
 - 5 . d'acide acrylique et de pentadécylacrylate dans un rapport 1/19,
 - . d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate, éthylacrylate dans un rapport 2,5/76,5/20,
 - . d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate et de méthylacrylate dans un rapport 5/85/10,
 - . d'acide acrylique, de polyoctadécylméthacrylate dans un rapport 2,5/97,5.
- 10 On peut aussi utiliser le polymère Structure « O » de National Starch tel que celui décrit dans le document US-A-5 736 125 de température de fusion de 44°C ainsi que les polymères semi-cristallins à chaînes pendantes cristallisables comportant des groupements fluorés tels que décrits dans les exemples 1, 4, 6, 7 et 8 du document WO-A-01/19333.
- 15 On peut encore utiliser les polymères semi-cristallins de bas point de fusion obtenus par copolymérisation d'acrylate de stéaryle et d'acide acrylique ou de NVP tels que décrits dans le document US-A-5 519 063 ou EP-A- 550 745 et plus spécialement ceux décrits dans les exemples 1 et 2, ci-après, de préparation de polymère.
- 20 ii) Les polymères semi-cristallins présentant un point de fusion supérieur ou égal à 50°C sont notamment l'Intelimer décrit dans la brochure "Intelimer® polymers", Landec IP22 (Rev. 4-97) de température de fusion de 56°C , qui est un produit visqueux à température ambiante, imperméable, non-collant.
- 25 On peut aussi utiliser les polymères semi-cristallins obtenus par copolymérisation de l'acrylate de béhényle et de l'acide acrylique ou de NVP, tels que décrits dans les documents US-A-5 519 063 et EP-A- 055 0745 et plus spécialement ceux décrits dans les exemples 3 et 4, ci-après, de préparation de polymère.
- 30 De préférence, les polymères semi-cristallins à bas point de fusion et/ou ceux à haut point de fusion ne comportent pas de groupement carboxylique.
- 35 Selon l'invention et de façon avantageuse, le composé à haut point de fusion (cristallin ou semi-cristallin) et celui à bas point de fusion sont dans un rapport en poids allant de 10/90

à 90/10 et mieux de 40/60 à 60/40, de préférence encore dans un rapport pondéral proche de 50/50.

5 De façon avantageuse, le rapport pondéral de polymère semi-cristallin à structure organique par rapport à la phase grasse liquide est de 0,20 à 0,60 et mieux de 0,25 à 0,50, obtenir un stick dur qui se délite au contact de la peau ou des lèvres et en particulier de dureté allant de 100 à 350 gf.

10 La gélification de la phase grasse est modulable selon la nature du ou des polymères et leurs concentrations respectives et peut être telle que l'on obtienne une structure rigide sous forme d'un bâton ou d'un stick.

15 Le taux de chaque polymère est choisi selon la dureté de la composition désirée et en fonction de l'application particulière envisagée. Les quantités respectives de polymère peuvent être telles qu'elles permettent l'obtention d'un solide délitable, présentant en particulier une dureté allant de 100 à 350 gf. Cette dureté peut être mesurée par la méthode dite du "fil à couper le beurre", qui consiste à couper un bâton de rouge à lèvres de 12,7 mm de diamètre et à mesurer la dureté à 20°C, au moyen d'un dynamomètre DFGHS 2 de la société Indelco-Chatillon se déplaçant à une vitesse de 100mm/minute.
20 Elle est exprimée comme la force de cisaillement (exprimée en gramme-force) nécessaire pour couper un stick dans ces conditions .

25 Cette dureté est telle que la composition est autoportée et peut se déliter aisément pour former un dépôt satisfaisant sur la peau et les lèvres. En outre, avec cette dureté, la composition de l'invention sous forme coulée notamment en stick résiste bien aux chocs.

30 De préférence, la composition de l'invention se présente sous forme d'un stick solide, de dureté allant de 100 gf à 350 gf, mesurée selon la méthode du "fil à couper le beurre". Il est toutefois possible d'utiliser une quantité de polymère semi-cristallin telle que la composition soit sous forme de pâte souple applicable au doigt ou à l'aide d'un applicateur sur les matières kératiniques.

35 En pratique, la quantité totale de polymère(s) semi-cristallin(s) représente de 0,1 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 0,5 à 40 % et encore mieux de 3 à 30 %. De préférence, il représente de 15 % à 25% en poids de la composition.

Les bâtons ou sticks selon l'invention permettent, après application, d'obtenir un dépôt brillant, homogène en couleur, non collant, de bonne couvrance (c'est-à-dire que la peau ou les lèvres n'apparaît pas sous le maquillage).

5

L'huile volatile

Par "huile volatile", on entend tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg).

10

Le ou les huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ont notamment une pression de vapeur, mesurée à température ambiante et pression atmosphérique, allant de 10^{-3} à 300 mm de Hg (0,266 Pa à 40 000 Pa), de préférence de 0,02 mm à 300 mm de Hg (2,66 Pa à 40 000 Pa) et mieux allant de 0,1 à 90 mm de Hg (13 Pa à 12 000 Pa)..

15

Selon l'invention, ces huiles volatiles facilitent, notamment, l'application de la composition sur la peau, les lèvres ou les phanères. Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconés comportant éventuellement des groupements alkyle ou alkoxy pendants ou en bout de chaîne siliconée ou un mélange de ces huiles.

20

De préférence, les huiles volatiles sont des huiles cosmétiques choisies parmi les huiles n'ayant pas de point éclair, les huiles ayant un point éclair allant de 40°C à 100°C, et leurs mélanges, en vue de faciliter leur mise en œuvre. En outre, ils présentent avantageusement une température d'ébullition à pression atmosphérique inférieure à 220°C et mieux inférieure à 210°C, notamment allant de 110 à 210°C. De préférence, ces huiles volatiles ne sont pas des monoalcools à au moins 7 atomes de carbone.

25

Comme huile volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les huiles de silicones linéaires ou cycliques ayant une viscosité à température ambiante inférieure à 8 cSt et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthylcyclo-tétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthyl

30
35

hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

5 Comme autre huile volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges et notamment les alcanes ramifiés en C_8 - C_{16} comme les isoalcanes (appelés aussi isoparaffines) en C_8 - C_{16} , l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls, les esters ramifiés en C_8 - C_{16} comme le néo pentanoate d'iso-hexyle et leurs mélanges.

10

De préférence, on utilise l'isododécane (Permetyls 99 A), les isoparaffines en C_8 - C_{16} comme l'Isopar L, E, G ou H, leurs mélanges, éventuellement associés au décaméthyl tétrasiloxane ou au cyclopentasiloxane.

15 On peut aussi utiliser des huiles volatiles fluorées.

20 Ces huiles volatiles représentent notamment de 5 à 97,5 % du poids total de la composition, et mieux de 10 à 75 %, de préférence entre 20 et 50% du poids total de la composition. De façon générale, la quantité de solvant volatil est utilisée en une quantité suffisante pour obtenir des propriétés de sans transfert. Cette quantité sera adaptée par l'homme du métier en fonction de l'intensité des propriétés de sans transfert recherchée.

L'huile volatile représente de préférence 20 à 50 % en poids de la composition, de préférence de 30 à 40%, de préférence 35% environ.

25

L'huile volatile représente de préférence 40 à 60 % de la phase grasse liquide, de préférence de 45 à 55%.

30 Le rapport pondéral d'huile volatile par rapport au polymère semi-cristallin est avantageusement compris entre 1 et 2,5, de préférence de 1,5 à 2.

La phase grasse liquide

35 Par "phase grasse liquide", au sens de la demande, on entend une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg), composée d'un

ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, compatibles entre eux. Cette phase grasse est macroscopiquement homogène.

- Avantageusement, la phase grasse liquide, structurée par les polymères semi-cristallins, constitue la phase continue de la composition. Cette phase grasse peut contenir une ou plusieurs huiles apolaires ou non ou un mélange d'huile(s) apolaire(s) et d'huile(s) polaire(s) ou un mélange d'huiles polaires, différentes de l'alcool aliphatique décrit précédemment.
- 10 Les huiles apolaires selon l'invention sont en particulier les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS), linéaires ou cycliques, liquides à température ambiante ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone, liquides à température ambiante ; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, 15 les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphenylsiloxanes, des diphenyl diméthicones, les diphenyl méthyldiphenyl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates, liquides ; les hydrocarbures ou fluorocarbures linéaires ou ramifiés d'origine synthétique ou minérale, liquides, comme les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parléam® vendu par la 20 société Nippon Oil Fats, le squalane ; leurs mélanges. De préférence, les huiles apolaires utilisées sont des huiles apolaires du type hydrocarboné, liquides, d'origine minérale ou synthétique, choisies notamment parmi l'huile de Parleam® (isoparaffine hydrogénée), les isoparaffines, le squalane et leurs mélanges.
- 25 Avantageusement, la phase grasse liquide contient au moins une huile polaire et au moins une huile peu polaire, comme l'isononyl isononanoate.

En particulier, les huiles polaires de l'invention sont :

- les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras (en C₈ à C₂₄) et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou 30 insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, de ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de colza, de coton, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, d'avocat, de noisette, 35 de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive, de seigle,

- de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel;
- les huiles de synthèse de formule R_5COOR_6 dans laquelle R_5 représente le reste d'un
- 5 acide gras supérieur linéaire ou ramifié comportant de 7 à 40 atomes de carbone et R_6 représente une chaîne hydrocarbonée ramifiée contenant de 3 à 40 atomes de carbone comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en C_{12} à C_{15} ;
- les esters et les éthers de synthèse comme le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl
- 10 2-hexyle, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools, les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;
- les acides gras ayant de 12 à 22 atomes de carbone comme l'acide oléique, linoléique ou
- 15 - leurs mélanges.

La phase grasse liquide représente, en pratique, de 5 à 99 % du poids total de la composition, de préférence de 20 à 80 %. Avantageusement, elle représente au moins 60 % du poids total de la composition.

20

La matière colorante

- Avantageusement, la composition contient une matière colorante qui peut être choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments et les nacres
- 25 habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges. Cette matière colorante est généralement présente à raison de 0,01 à 50 % (en matière sèche) du poids total de la composition, de préférence de 5 à 30 % (si présente).

- Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D & C Red 17, le D & C
- 30 Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D & C Yellow 11, le D & C Violet 2, le D & C orange 5, le jaune quinoléine, le rocou. Ils peuvent représenter de 0 à 20 % du poids de la composition et mieux de 0,01 à 6 % (si présents). Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène et peuvent représenter jusqu'à 6 % du poids total de la composition.

35

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane ou de zinc, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium (tels que le D & C red 27, 21, 7, D & C yellow 5, 6, le F D & C blue n°1). Les pigments peuvent représenter de 0 à 40 % (0,01 à 40 %) notamment de 0,5 à 35 % et mieux de 2 à 25 % du poids total de la composition (si présents).

10

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica notamment recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Ils peuvent représenter de 0 à 25 % (0,05 à 25 %) du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 15 % (si présents).

15

Avantageusement, les pigments et les nacres sont introduits dans la composition sous forme de pâte pigmentaire.

20

Par "pâte pigmentaire", on entend au sens de l'invention une dispersion colloïdale concentrée de particules colorées enrobées ou non dans un milieu continu, éventuellement stabilisée à l'aide d'un agent dispersant.

25

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

30

La composition de maquillage de l'invention peut se présenter sous la forme d'un produit coloré en particulier de la peau, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement, et être en particulier un fond de teint, un blush, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cerne, un eye-liner, un produit de maquillage du corps ; de maquillage des 5 lèvres comme un rouge à lèvres, un brillant à lèvres ou un crayon à lèvres présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement ; de maquillage des phanères comme les ongles, les cils sous forme de mascara, les sourcils et les cheveux. Elle est de préférence anhydre ou sous forme coulée.

10 Bien entendu la composition de l'invention doit être cosmétiquement acceptable, à savoir contenir un milieu physiologiquement acceptable non toxique et susceptible d'être appliqué sur la peau, les phanères ou les lèvres du visage d'êtres humains. Par cosmétiquement acceptable, on entend au sens de l'invention une composition d'aspect, d'odeur, de toucher et éventuellement de goût agréables.

15

On peut aussi utiliser dans la composition de l'invention au moins une cire telle que celles utilisées jusqu'à ce jour en cosmétique.

20 Une cire, au sens de la présente invention, est un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 40°C et mieux supérieure à 50°C, pouvant aller jusqu'à 200° C, et présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope. La taille des cristaux est telle que les cristaux diffractent et/ou diffusent la lumière, conférant à la composition un aspect trouble, plus ou moins 25 opaque. En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange. Cette recristallisation dans le mélange peut être responsable de la diminution de la brillance dudit mélange. Aussi, avantageusement, la 30 composition contient peu ou pas de cires classiques et notamment moins de 10 %, en poids, de cire classique et mieux moins de 5% par rapport au poids total de la composition.

Les cires classiques, au sens de la demande, sont celles généralement utilisées dans les domaines cosmétique et dermatologique ; elles sont notamment d'origine naturelle comme 35 la cire d'abeilles, de Candellila, d'Ouricoury, du Japon, de fibres de liège ou de canne à

sucre, les cires de paraffine, de lignite, les cires microcristallines de point de fusion $> 50^{\circ}\text{C}$, la cire de lanoline, la cire de Montan, les ozokérites, les huiles hydrogénées comme l'huile de jojoba hydrogénée, mais aussi d'origine synthétique comme les cires de polyéthylène issues de la polymérisation de l'éthylène et les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch à point de fusion $> 50^{\circ}\text{C}$, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 50°C , les cires de silicone comme les alkyle, alcoxy et/ou esters de poly(di)méthylsiloxane solide à 50°C .

Avantageusement, la composition de l'invention contient peu ou pas de charges "matifiantes" et en particulier moins de 5 % de charge matifiante. Ceci est notamment le cas lorsqu'on souhaite obtenir un dépôt brillant sur les matières kératiniques comme les lèvres, les cils et les cheveux. Pour un fond de teint, on peut au contraire utiliser ce type de charges. Une charge matifiante est en général une charge qui absorbe la sueur et/ou le sébum de la peau comme les silices, talcs, argiles, kaolins, poudres de polyamide (Nylon®).

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique.

L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains et notamment de la peau, des lèvres du visage et des phanères des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques de la composition notamment cosmétique telle que définie ci-dessus.

L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une huile comprenant au moins deux fonctions ester, dans une composition de maquillage comprenant a) au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique dont la température de fusion est supérieure ou égale à 30°C , et b) une matière colorante, la phase grasse liquide, la matière colorante, l'huile volatile et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une quantité suffisante d'une huile volatile, dans une composition cosmétique contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant a) au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique, dont la température de fusion est supérieure ou égale

à 30°C, et b) une matière colorante, comme agent non transfert de ladite composition, ladite composition déposant sur les matières kératiniques, et notamment les lèvres, un film brillant et confortable.

- 5 L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une huile volatile dans une composition de maquillage contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique, pour obtenir une composition cosmétique sans-transfert.
- 10 L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants. Les quantités sont données en pourcentage massique.

1) Exemples de fabrication de polymères semi-cristallins

15 Exemple 1 : Homopolymère de point de fusion de 48°C

Dans un réacteur d'1l muni d'une agitation centrale avec ancre, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit 120g de Parléam que l'on chauffe de la température ambiante à 80°C en 45 min. A 80°C, on introduit en 2h le mélange C₁ suivant :

- 20 40g de cyclohexane + 4g de Trigonox 141 [2,5 bis (2-éthyl hexanoyl peroxy) - 2,5 - diméthyl hexane].
- 30 min après le début de la coulée du mélange C₁, on introduit en 1h30 le mélange C₂ constitué de :

200 g d'acrylate de stéaryle + 400 g de cyclohexane.

- 25 A la fin des deux coulées, on laisse agir 3h supplémentaires à 80°C puis on distille à pression atmosphérique la totalité du cyclohexane présent dans le milieu réactionnel. On obtient alors le polymère à 60 % en poids en matière active dans le Parléam.

- 30 Sa masse moléculaire moyenne en poids est de l'ordre 20 000-30 000 et sa température de fusion T_f est de 48°C, mesurée par D.S.C.

Exemple 2 : Copolymère de point de fusion de 48°C

- 35 On applique le même mode opératoire que dans l'exemple 1, sauf que l'on utilise un mélange de 10 g de N-Vinyl Pyrrolidone et de 190 g d'acrylate de stéaryle.

Le polymère obtenu est à 60% en poids en matière active dans le Parléam, sa masse moléculaire moyenne en poids est de 43 000-53 000 et sa T_f de 48°C.

Exemple 3 : Homopolymère de point de fusion de 58°C

5

On applique le même mode opératoire que dans l'exemple 1, sauf que l'on utilise de l'acrylate de béhényle en lieu et place de l'acrylate de stéaryle. Le polymère obtenu est à 60% en poids en matière active dans le Parléam. Sa masse moléculaire moyenne en poids est de 17 000-27 000 et sa T_f de 58°C.

10

Exemple 4 : Copolymère de point de fusion de 58°C

On applique le même mode opératoire que dans l'exemple 2, sauf que l'on utilise de l'acrylate de béhényle en lieu et place de l'acrylate de stéaryle. Le polymère obtenu est à 60% en poids en matière active dans le Parléam®. Sa masse moléculaire moyenne en poids est de 23 500-33 500 et sa T_f de 58°C.

15

II) Exemples de composition

20 Exemple 5

Polymère de l'exemple 1	14%
Polymère de l'exemple 3	10 %
Pigments	8,7%
25 Isoparaffine hydrogénée	16,2 %
Solsperse 21000	2 %
isododécane	30 %
Silicone phénylée	16,2 %
Lanoline liquide	3%

30

Mode de réalisation.

- Dans un poêlon peser les polymères semi-cristallins, les pâteux
- Incorporer les huiles non – volatiles et la charge
- Mettre le poêlon à chauffer au bain d'huile à 100°C (petit poêlon) ou 125°C (grand poêlon), sous agitation magnétique.

35

- Laisser fondre le mélange. Lorsque celui-ci est fluide et homogène, rajouter le broyat pigmentaire.
 - Laisser sous agitation magnétique pendant 40 min.
 - Baisser la température à 80°C. Lorsque celle-ci est atteinte ajouter le solvants volatils.
- 5 Laisser le mélange s'homogénéiser
Couler dans le moule.

10 Cette formule a été évaluée par des femmes et positionnée par rapport à une composition de l'état de la technique qui a été commercialisée sous la marque Rouge Captif ®. Les deux formules testées sont réalisées dans la même teinte. Les résultats de l'évaluation mettent en évidence les meilleures propriétés de brillance à l'application et à 1h de la formule de l'invention qui comprend les polymères semi-cristallins. Cette brillance est associée à un effet non-transfert qui est nettement en faveur de la formule à base des polymères semi-cristallins.

15

REVENDEICATIONS

1. Composition de maquillage comprenant a) au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique dont la température de fusion est supérieure ou égale à 30°C, b) une matière colorante et c) une huile volatile, la phase grasse liquide, la matière colorante, l'huile volatile et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'huile volatile a une température d'ébullition à pression atmosphérique inférieure à 220°C et/ou une pression de vapeur, mesurée à température ambiante et pression atmosphérique, allant de 0,266 Pa à 40 000 Pa, et/ou un point éclair allant de 40°C à 100°C.
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'huile volatile est choisie parmi
- les huiles de silicones linéaires ou cycliques ayant une viscosité à température ambiante inférieure à 8 cSt et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthylcyclo-tétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyltrisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges,
 - les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges et notamment les alcanes ramifiés en C₈-C₁₆ comme les isoalcanes (appelés aussi isoparaffines) en C₈-C₁₆, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, les esters ramifiés en C₈-C₁₆ comme le néo pentanoate d'iso-hexyle et leurs mélanges.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'huile volatile représente 20 à 50 %, de préférence 30 à 40% en poids de la composition.
5. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle l'huile volatile représente 40 à 60 %, de préférence de 45 à 55% en poids de la phase grasse liquide.

6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral d'huile volatile par rapport au polymère semi-cristallin est avantageusement compris entre 1 et 2,5, de préférence de 1,5 à 2.
- 5 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère semi-cristallin a une masse moléculaire moyenne en poids allant de 5 000 à 1 000 000, de préférence de 10 000 à 800 000, préférentiellement de 15 000 à 500 000.
- 10 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère semi-cristallin est soluble dans la phase grasse liquide à une température supérieure à sa température de fusion.
- 15 9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère semi-cristallin a une température de fusion supérieure à la température du support kératinique destiné à recevoir ladite composition.
10. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le support destiné à recevoir la composition est la peau ou les lèvres.
- 20 11. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère semi-cristallin est choisi parmi :
- les copolymères séquencés de polyoléfines à cristallisation contrôlée,
 - les polycondensats volatiles aliphatiques ou aromatiques et les covolatiles aliphatiques/aromatiques,
 - 25 - les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable,
 - leurs mélanges.
12. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère semi-cristallin est choisi parmi les homopolymères et copolymères comportant de
- 30 50 à 100 % en poids de motifs résultant de la polymérisation de un ou plusieurs monomères porteurs de chaîne(s) latérale(s) hydrophobe(s) cristallisable(s).
13. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère semi-cristallin est choisi parmi les homopolymères et copolymères résultant de la
- 35 polymérisation d'au moins un monomère à chaîne(s) cristallisable(s) de formule X :



avec M représentant un atome du squelette polymérique

S représentant un espaceur

C représentant un groupe cristallisable

5

et leurs mélanges, avec « S-C » représentant une chaîne alkyle à au moins 11 atomes de carbone, éventuellement fluorée ou perfluorée.

- 10 14. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère semi-cristallin est choisi parmi les polymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, l'anhydride maléique et leurs mélanges.
- 15 15. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère semi-cristallin est choisi parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne cristallisable choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C₁₄-C₂₄, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle en C₁₁-C₁₅, les N alkyl (méth)acrylamides en C₁₄ à C₂₄ avec ou sans atome de fluor, les esters
- 20 vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les alpha-oléfinés en C₁₄ à C₂₄, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, leurs mélanges.
- 25 16. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les polymères semi-cristallins sont des homopolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl(méth)acrylamide avec un groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄, des copolymères de ces monomères avec un monomère hydrophile.
- 30 17. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les polymères semi-cristallins sont des copolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl(méth)acrylamide avec un groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ avec un monomère de nature différente de l'acide (méth)acrylique comme la N-vinylpyrrolidone ou l'hydroxyéthyl (méth)acrylate, et leurs mélanges.

18. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les polymères semi-cristallins représentent de 0,1 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 0,5 à 40 % et encore mieux de 3 à 30 %, de préférence de 15 % à 25% en poids de la composition.

5

19. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition contient un mélange d'un polymère choisi parmi les polymères à bas point de fusion ayant une température de fusion inférieure à 50°C, et d'un polymère choisi parmi les polymères à haut point de fusion ayant une température de fusion au moins égale à 50°C.

10

20. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polymère à haut point de fusion a une température de fusion Pf_1 telle que $55^{\circ}\text{C} \leq Pf_1 \leq 150^{\circ}\text{C}$ et de préférence $60^{\circ}\text{C} \leq Pf_1 \leq 130^{\circ}\text{C}$.

15

21. Composition selon la revendication 21 ou 22, caractérisée en ce que le polymère à bas point de fusion a une température de fusion Pf_2 telle que $30^{\circ}\text{C} \leq Pf_2 < 50^{\circ}\text{C}$.

20

22. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère semi-cristallin est un mélange d'un polymère à bas point de fusion ayant une température de fusion inférieure à 50°C, et d'un polymère à haut point de fusion ayant une température de fusion au moins égale à 50°C, dans un rapport en poids compris entre 90/10 et 10/90, de préférence entre 40/60 et 60/40, de préférence encore dans un rapport pondéral proche de 50/50.

25

23. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse contient au moins une huile polaire, et une huile peu polaire.

30

24. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce le rapport pondéral du polymère semi-cristallin et de la phase grasse liquide est compris entre 0,20 et 0,60, de préférence entre 0,25 et 0,50.

35

25. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient moins de 10 %, en poids, de cire et/ou moins de 5 % en poids de charge matifiante, par rapport au poids total de la composition.

26. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition est sous forme anhydre.

5 27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme coulée.

10 28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de mascara, d'eye-liner, de fond de teint, de rouge à lèvres, de déodorant, de produit de maquillage du corps, de fard à paupières ou à joues, de produit anti-cerne.

15 29. Composition selon la revendication 28, caractérisé en ce qu'elle se présente sous forme d'un stick solide, de dureté allant de 100 à 350 gf.

30. Rouge à lèvres comprenant a) au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique dont la température de fusion Pf_1 est telle que $55^{\circ}\text{C} \leq Pf_1 \leq 150^{\circ}\text{C}$, et au moins un polymère semi-cristallin à structure organique dont la température de fusion Pf_2 est telle que $30^{\circ}\text{C} \leq Pf_2 < 50^{\circ}\text{C}$ b) une matière colorante et c) une huile volatile.

31. Procédé cosmétique de maquillage comprenant l'application sur les matières kératiniques de la composition conforme à l'une des revendications 1 à 30.

25 32. Utilisation cosmétique d'une huile volatile, dans une composition de maquillage comprenant a) au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique dont la température de fusion est supérieure ou égale à 30°C , b) une matière colorante, la phase grasse liquide, la matière colorante, l'huile volatile et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

30 33. Utilisation cosmétique d'une quantité suffisante d'une huile volatile, dans une composition cosmétique contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant a) au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique, dont la température de fusion est supérieure ou égale à 30°C , et b)

une matière colorante, comme agent de brillance de ladite composition, ladite composition déposant sur les matières kératiniques, et notamment les lèvres, un film non-transfert.

- 5 34. Utilisation cosmétique d'une huile volatile dans une composition de maquillage contenant un milieu physiologiquement acceptable comprenant au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à structure organique, pour obtenir une composition non-transfert dont le dépôt est brillant et confortable.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/03801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 302 380 A (A. CASTROGIOVANNI ET AL.) 12 April 1994 (1994-04-12) claims 1-8; example 1	1-34
Y	EP 1 034 776 A (L'ORÉAL) 13 September 2000 (2000-09-13) page 6, line 9 - line 22; claims 1-34; example 1	1-34
Y	US 5 519 063 A (J. MONDET ET AL.) 21 May 1996 (1996-05-21) cited in the application claims 1-14; examples F5,F27,F30	1-34
Y	WO 01 19333 A (LANDEC CORP) 22 March 2001 (2001-03-22) cited in the application page 7, line 4 - line 11; claims 1-9	1-34
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April 2003

Date of mailing of the international search report

28/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Willekens, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: I Application No

PCT/FR 02/03801

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	<p>EP 1 262 164 A (L'ORÉAL) 4 December 2002 (2002-12-04) claims 1-53</p>	1-34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nation on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/03801

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5302380	A	12-04-1994	NONE	
EP 1034776	A	13-09-2000	FR 2790385 A1 BR 0000686 A CN 1266675 A EP 1034776 A1 JP 2000290138 A	08-09-2000 26-12-2000 20-09-2000 13-09-2000 17-10-2000
US 5519063	A	21-05-1996	FR 2679444 A1 AT 128026 T CA 2090864 A1 DE 69204978 D1 DE 69204978 T2 EP 0550745 A1 ES 2078750 T3 WO 9301797 A1 JP 3228511 B2 JP 6501957 T	29-01-1993 15-10-1995 26-01-1993 26-10-1995 23-05-1996 14-07-1993 16-12-1995 04-02-1993 12-11-2001 03-03-1994
WO 0119333	A	22-03-2001	EP 1212037 A1 JP 2003509539 T WO 0119333 A1 US 2001018484 A1	12-06-2002 11-03-2003 22-03-2001 30-08-2001
EP 1262164	A	04-12-2002	FR 2824263 A1 CN 1387836 A EP 1262164 A1 JP 2002332212 A US 2003021756 A1	08-11-2002 01-01-2003 04-12-2002 22-11-2002 30-01-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 02/03801

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/027

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 302 380 A (A. CASTROGIOVANNI ET AL.) 12 avril 1994 (1994-04-12) revendications 1-8; exemple 1	1-34
Y	EP 1 034 776 A (L'ORÉAL) 13 septembre 2000 (2000-09-13) page 6, ligne 9 - ligne 22; revendications 1-34; exemple 1	1-34
Y	US 5 519 063 A (J. MONDET ET AL.) 21 mai 1996 (1996-05-21) cité dans la demande revendications 1-14; exemples F5, F27, F30	1-34
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 avril 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/04/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Willekens, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar internationale No
PCT/FR 02/03801

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 01 19333 A (LANDEC CORP) 22 mars 2001 (2001-03-22) cité dans la demande page 7, ligne 4 - ligne 11; revendications 1-9	1-34
E	EP 1 262 164 A (L'ORÉAL) 4 décembre 2002 (2002-12-04) revendications 1-53	1-34

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs au nombre de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 02/03801

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5302380	A	12-04-1994	AUCUN	
EP 1034776	A	13-09-2000	FR 2790385 A1	08-09-2000
			BR 0000686 A	26-12-2000
			CN 1266675 A	20-09-2000
			EP 1034776 A1	13-09-2000
			JP 2000290138 A	17-10-2000
US 5519063	A	21-05-1996	FR 2679444 A1	29-01-1993
			AT 128026 T	15-10-1995
			CA 2090864 A1	26-01-1993
			DE 69204978 D1	26-10-1995
			DE 69204978 T2	23-05-1996
			EP 0550745 A1	14-07-1993
			ES 2078750 T3	16-12-1995
			WO 9301797 A1	04-02-1993
			JP 3228511 B2	12-11-2001
			JP 6501957 T	03-03-1994
WO 0119333	A	22-03-2001	EP 1212037 A1	12-06-2002
			JP 2003509539 T	11-03-2003
			WO 0119333 A1	22-03-2001
			US 2001018484 A1	30-08-2001
EP 1262164	A	04-12-2002	FR 2824263 A1	08-11-2002
			CN 1387836 A	01-01-2003
			EP 1262164 A1	04-12-2002
			JP 2002332212 A	22-11-2002
			US 2003021756 A1	30-01-2003